

研究概要

物質化学系



## 界面化学研究室

浅川 毅教授, 太田明雄准教授

本研究室では、界面活性物質の分子集合状態と界面における吸着挙動について物理化学的観点から研究を行っている。界面活性剤混合系における分子集合体形成、その分子集合体内部の微視的状态および混和性、分子分布状態などを実験的ならびに理論的に解明することが主な検討課題である。

### 1. アミノ酸系界面活性剤の溶液物性および生体関連物質との相互作用

比較的皮膚刺激もおだやかで、生分解性が良い環境低負荷タイプのアミノ酸から誘導された界面活性剤の溶存状態について、分光学的手法と熱力学的観点から解明することを目的としている。特にアミノ酸側鎖の構造や光学異性体の影響の観点から系統的に検討している。またある種のアミノ酸系界面活性剤が形成するナノファイバーやナノチューブの形成メカニズムについても詳細に検討している。更にリン脂質やタンパク質、核酸といった生体関連物質との相互作用という物理化学的観点からも、アミノ酸系界面活性剤の特性を検討している。

### 2. 分子集合体の構造変化と微視的環境

蛍光プローブ法を主たる手法として、会合体内部の微視的極性および粘性、ミセル形状変化、ミセル間相互作用を検討した。特にミセルの球棒転移やその2次会合点を実験的に検出する方法を確立し、ミセル成長

と界面活性剤の分子構造との関連を検討した。これまで広く使われてきた蛍光プローブの他に、新しい蛍光プローブを取り入れ、それらの特性を生かして会合体の微視的環境の解明に取り組んでいる。更にこれらの蛍光プローブを修飾してその可溶性位置を調節することで、会合体表面もしくは内部の環境の情報を別々に得ることが可能となる。また本方法はベシクルなど高次の会合体溶液系に対しても非常に威力を発揮することがわかった。

### 3. 機能性界面活性剤と蛍光プローブの新規開発

界面活性剤分子の会合による機能性発現機構の解明と機能性官能基の導入による相乗効果を検討するとともに、蛍光標識による会合体可視化プローブの開発を行っている。微量で優れた界面活性を有するジェミニ型やフッ素系界面活性剤の合成、およびチオール・ジスルフィドを有する機能性界面活性剤の開発に成功し、その水溶液物性と会合挙動を解明した。また、蛍光消光能を有するピリジニウム塩型活性剤による分子分布状態の解明や、アンモニウム塩型活性剤会合体によるナノ粒子創成鑄型としての利用を試みた。さらに、キノリン・アクリジン誘導体の蛍光消光を利用したミセルの対イオン結合度の簡便かつ高精度な評価法を確立し、ピレン・ベンゾフラザン蛍光標識によるミセル会合体の溶解状態に関する知見を報告した。また、機能性ジェミニ型界面活性剤による解離会合制御系の構築とマイクロ相分離系を利用した分離可溶性挙動の解明を行っている。

## 分析・環境化学研究室

長谷川浩教授, 牧輝弥准教授

分析・環境化学研究室では、環境並びに生体内における化学物質の動態を明らかにし、人間活動と地球環境の調和を実現する環境技術の開発を目指して、以下の研究を行っている。

### 1. レアメタルや有害金属の湿式化学洗浄法の開発

廃棄物や重金属汚染土壌を対象に、キレート剤を主成分とする洗浄液を用いて金属を抽出分離して含有量を低減し、廃棄物・金属の双方を再資源化する技術開発に取り組んでいる。(i) キレート洗浄による重金属除去技術、(ii) 超分子型固相抽出材によるレアメタルの精製・回収法、(iii) アミノ酸型生分解性キレート剤の環境技術への活用を通して、環境分野における低エネルギー低コスト型の要素技術として、幅広い分野への適用が期待できる。

### 2. 自然サイクルを利用した環境改善技術の開発

微量鉄製剤や腐植物質を用いて海洋植物プランクトンの増殖制御に関する研究を展開し、(i) 大気中二酸化炭素の海洋への固定化、(ii) 有害プランクトンの抑制技術、(iii) 光合成を利用した燃料生産システムの

開発等の課題に取り組んでいる。また、低コスト・低エネルギーで環境汚染物質を浄化可能な手法として、植物や微生物による環境修復技術の開発に取り組んでいる。

### 3. 自然水中における微量元素の動態・影響評価

水域の環境改善技術の開発を目的として、微量元素の化学形態別分析（スペシエーション）、物質循環メカニズムの解明、富栄養化に対する対策技術の確立に取り組んでいる。また、石川県内の犀川、手取川、河北潟、木場潟等で、水環境改善に向けた調査研究を続けている。

### 4. 大気エアロゾルに対する生物・分析化学の展開

高高度の大気に風送されるエアロゾルには、多種多様な化学物質や微生物が含まれており、アジア一円のヒト生活および生態系に影響を与え、自然界の物質循環にも作用する。本研究室では、飛来するエアロゾルに含まれる化学物質および微生物種を特定するとともに、地球化学的な物質循環におよぼす影響を、野外調査および室内実験で明らかにする。最終的に得られたデータは、大気エアロゾルに対する「農畜産物の病害予報」「人健康被害予報」等の可能なプログラム作成に役立てることができる。

## 高分子合成研究室

加納重義教授, 前田勝浩准教授, 井改知幸准教授

概要：分子，特に高分子においては，化学構造や分子量，立体規則性などの一次構造だけでなく，コンホメーション等の二次構造やさらにそれらが超分子的に集合した高次の構造制御により，その物性や機能が大きく変化する。したがって，より高度な機能発現の達成には，一次から高次にわたる各階層の厳密な構造制御が重要な鍵となる。本研究室では，精密構造制御を基盤にした機能性ソフトマテリアルの創製と応用を目指した研究を中心に行っている。主なテーマは以下の通りである。

### 1. 新規キラル $\pi$ 共役（高）分子システムの開発

$\pi$ 共役高分子は，導電性や発光性など電気的，光学的に $\pi$ 共役系特有の性質を示すため有機EL素子などの表示素子や非線形光学材料，太陽電池など，従来無機半導体が主役であったデバイスへの応用にも期待が持たれているナノマテリアルの一つであり，様々な分野で活発な研究が行なわれている。我々は， $\pi$ 共役高分子に光学活性基やらせんキラリティーを賦与した新規なキラル $\pi$ 共役高分子を合成し，対象物質のキラリティーに関する情報を発光や色調変化により高感度かつ簡便に検知可能なシステムの開発を行っている。

## 精密有機合成化学研究室

千木昌人教授, 前多 肇准教授

本研究室では，ヘテロ元素の特性と光を活用した有用な新規有機合成反応の開発を行っている。主な研究テーマは以下の通りである。

### 1. カルコゲン元素を含む多重結合を利用する新規複素環化合物の合成

カルボニル化合物の酸素原子を直接他のカルコゲン元素（S, Se, Te）に変換する新しい試薬を開発し，従来困難とされてきた炭素・カルコゲン二重結合の新しい構築法を確立した。また，これらのカルコゲン二重結合化合物は高いジエノフィル性を示すため，種々の共役ジエン類やヘテロジエン類，1,3-双極子との環化付加反応が進行する。これを基に新規な複素環化合物の合成を行うとともに，生体関連化合物の合成への応用も検討している。

### 2. 遷移金属と高周期ヘテロ元素の協同作用を利用する多官能性分子の構築

本研究ではZr, Ti, Cu, Zn, Pdなどの遷移金属とヘテロ元素の特性を活かした反応を連続的に組み合わせ，入手容易な出発原料から合成上有用な官能基を有

### 2. 多糖誘導体を利用した新規キラル材料の開発

医薬品等の開発における光学活性化合物の重要性は，近年，急速に増大しており，光学活性化合物の選択的，効率的な取得や光学異性体の迅速かつ簡便な分離・分析法の開発を目指して，不斉合成や不斉認識の研究が活発に行われている。我々は，らせん構造を有する高分子を利用した実用的な光学異性体分離材料や不斉合成触媒などへの応用を目指した研究を行っている。特に，資源として魅力に富み，かつ構造が精密に制御された極めて優れた高分子原材料である多糖誘導体に着目し，多糖の特性を活かした高選択かつ高効率な新規不斉触媒，キラリティーセンサーの開発を目指した研究を行っている。

### 3. 光エネルギー変換材料の創製

有機薄膜太陽電池の実用化に向けて，変換効率の一層の向上が最大の課題となっている。高効率化の鍵となるのは，有機薄膜太陽電池の有機発電層を構成する光エネルギー変換材料である。現在一般的に有機発電層に用いられている共役高分子は，太陽光の長波長領域の光を吸収できないので，太陽光を効率的に利用できていない。そこで，光エネルギー変換材料としての応用を目指し，長波長領域の太陽光も吸収できるバンドギャップが小さい新規な共役系有機高分子の創製を行っている。本研究は，物質化学類の高橋光信研究室との共同研究であり，実用的な有機薄膜太陽電池の開発を目指している。

する化合物へと選択的かつ効率よく変換する方法を検討している。

### 3. カルコゲン元素を有する不斉配位子の合成

不斉配位子を有する有機金属錯体を用いる触媒的不斉合成は極めて重要であるが，イオウやセレンなどのカルコゲン元素を有する不斉配位子はあまり利用されていない。本研究では，不斉源として入手容易なキラル化合物を出発原料に用い，カルコゲン元素を有する不斉二座配位子の合成を検討している。

### 4. 高効率・高選択的な光化学反応の開発

光化学反応は熱反応とは異なった有機合成の手法として有用である。当研究室では光励起状態にある活性種の構造と反応性を解明し，高効率・高選択的な新規光化学反応の開発を行っている。光はクリーンなエネルギー源であり，高選択的な光化学反応は有機合成化学や医薬品化学，環境に優しい化学の発展にとって重要である。

### 5. ピレンを基本骨格とする蛍光材料の開発

新規蛍光性物質および強発光性スイッチ分子の開発を目指して，ピレンなどの芳香族炭化水素類にケイ素官能基を導入した化合物や，二分子のピレンを連結した化合物を合成し，その光化学的性質，スイッチ機能について検討している。

## 高分子材料研究室

山岸忠明教授，生越友樹准教授

本研究室では、高機能・高性能材料の開発を目的として、高分子・超分子材料の合成とその機能解析に関する研究を行っている。基礎的研究から生まれた新しい材料を多様な化学修飾によって先端材料へと展開を図っている。主要な研究テーマは以下の通りである。

### 1. 高性能フェノール系材料の合成と機能性向上

種々のフェノール化合物をモノマーとして、高活性条件の下で超高分子量ノボラックなどを開発している。また多環芳香族フェノールからなるフェノール樹脂の合成を検討し、従来にない超耐熱性芳香族系高分子の開発を行っている。

### 2. フェノール系環状物の合成と機能化

(1) カリックスアレーンを構成単位とした高分子及び超分子構造の構築

重合性新規環状オリゴマーを合成し、その重合反応によりポリカリックスアレーンの合成を行っている。また、両親媒性のカリックスアレーンの自己組織化を基に超分子構造の構築を行っている。

(2) Pillar[n]areneの合成及び機能化

フェノール骨格が、パラ位で連結した新しい環状物“Pillar[n]arene”の合成を行っている。さらに、Pillar[n]areneの柱構造、及び反応性に基づく新たな超分子材料の創製を行っている。

### 3. 有機、無機物からなるハイブリッド材料の合成

高分子材料の更なる高機能化を目的として、有機、無機、あるいはそれらからなる様々なハイブリッド材料の合成について研究を行っている。

(1) 液晶性セルロース誘導体ハイブリッド

液晶構造を形成するセルロース誘導体と、熱可塑性を有する高分子もしくはシリカゲルからなるハイブリッドの、相溶性と液晶性について系統的に検討を行っている。

(2) 環状ホスト分子-ナノカーボンハイブリッド

ゲスト分子を取り込むカリックスアレーンやシクロデキストリンなどの環状ホスト分子と、特有の電氣的・機械的特性を示すカーボンナノチューブやグラフェンなどのナノカーボンを用い、それらをナノレベルで複合化することにより、従来にない環状ホスト分子-ナノカーボンハイブリッド材料の開発を行っている。

## 分子機能解析化学研究室

国本浩喜教授，本田光典准教授，須田光広助教

本研究室では、機能性材料の開発および物質設計の基盤となる物質構造の解析と戦略的有機合成を中心課題とした研究を行っている。主な研究テーマは以下の通りである。

### 1. 分子性結晶の多形に関する研究

有機物質の中には、異なる結晶形として存在するものがある。結晶多形間では、物理化学的性質が異なるため、その保存、管理、取扱には十分な注意が必要となる。さらに、結晶多形の存在は生体内の挙動にも影響する。本研究では結晶多形の生成を制御する分子内および分子間相互作用に関して分光法を用いて研究する。

### 2. 分子インプリンティング法によるクロマト充填剤の開発

メタクリル酸をベースとするモノマーを分離すべき基質とともに重合した後、基質を除去すると基質の分子構造、立体的特徴を保持した分子認識サイトを有するポリマーが生成する。本研究ではこの高分子粒子を液体クロマトグラフィー用の充填剤として利用し、医薬品の中間体となる光学活性体の分割法あるいは環境汚染物質を選択的に分離・除去法について検討している。

### 3. ケイ素原子の特性を利用した有機合成

(1) 特定の立体化学を有する有機化合物の設計

立体選択的に炭素-炭素結合を形成する反応は、天然物等の複雑な有機化合物を合成する際に必須であり、その開発と多様化は有機合成化学の重要な研究課題の一つとなっている。本研究では、ケイ素原子を中心原子とした置換基、すなわちシリル基を官能基として持つ有機分子を利用した有機合成法の開発を検討している。なかでもシリル基を持つケトンであるアシルシランを反応基質として用い、シリル基の立体的・電子的特性を巧みに利用した反応を連続的に組み合わせることにより、不斉中心が連続する炭素鎖の実用的な構築法を解明する。

(2) フルオラス性を有する有機材料の設計

フルオラスケミストリーは、近年グリーンケミストリーの一分野として確立されつつある。本研究では、ケイ素原子上にパーフルオロアルキル基をもつシリル基を導入した有機化合物を設計し、フルオラス合成法によるクリーンな材料合成、および特異な機能の付与を目指す。

### 4. 能登ヒバの抽出成分に関する研究

石川県の県木である能登ヒバ(アテ)は、力学特性、耐腐食性、耐蟻性などに優れ、建築用材や漆器の本地として広く用いられている。また独特の匂い・香りをもっている。我々は能登ヒバから精油を抽出し、その成分を化学的に分析して、匂い・香り、抗菌性、耐腐食性との関連を調査している。また能登ヒバの間伐材など未利用バイオマスの有用な活用法を検討している。



## 電 気 化 学 研 究 室

高橋光信教授, 山口孝浩准教授, 桑原貴之准教授

本研究室では、有機物薄膜を用いたエネルギー変換、ならびに新規機能性電極材料の開発に関する研究を行っている。主な研究テーマは以下の通りである。

### 1. 有機物薄膜を用いた光エネルギーの変換に関する研究

概要：エネルギー問題は、地球環境問題と表裏一体の最重要課題である。化石資源をエネルギー源とした場合には温室効果ガスであるCO<sub>2</sub>の発生や酸性雨問題が生じ、原子力エネルギーは廃棄物・安全面に不安がある。このような問題に加えて、資源枯渇の問題が続きまとう。一方、何処にでも降り注ぐ太陽光は期待の持てるエネルギー源といえる。持続可能型循環社会を目指す我々にとって、エネルギーや環境問題やモノづくりに太陽光エネルギーを活用することこそ究極の姿である。このような視点から、ペインティング感覚で作製できる安価な太陽電池を開発して世の中に普及させるべく、研究を推進している。

本研究は、低価格で製造できる可能性のある有機薄膜太陽電池の高効率化・高耐久化・大面積化を第一の目的とし、また、この太陽電池作製に用いる成膜技術を応用して、水からの水素燃料獲得に関する研究を

行っている。

### (1) 金属酸化物を電子捕集層に用いた高耐久性有機薄膜太陽電池の開発

### (2) 金属酸化物を用いた水の燃料化システムの構築

### 2. 機能性電極触媒修飾電極の開発

概要：修飾電極は触媒作用、選択的反応性、トランデューサ、センサなどの機能を保持しており、広い学問分野及び応用分野にその展開が期待されている。しかし、修飾電極の有する特異的な現象を発展するためには「電子移動プロセス」と「分子認識」を実験的・理論的に理解しなければならない。界面と空間、双方の分子認識と電荷輸送機構を理解することで、次世代の修飾電極の設計が容易に展開できると考えられる。しかし、実際の修飾電極の構築には、このような機能性物質の機能を維持したまま、いかに電極基材に固定させるかも重要な課題となる。

本研究では、これらの重要性を認識した上で、下記の2点を中心として、高集積・高配向の反応活性中心を有する機能性物質を電極上に電気化学的手法や熱処理操作により固定させ、化学反応に関わる電子輸送制御・促進を目的とした新規修飾電極材料を設計・開発することを目指している。

### (1) 酸素還元活性な白金代替燃料電池電極触媒の開発

### (2) 機能性物質の電解重合集積法と新規機能発現

## 分 析 化 学 研 究 室

井村久則教授, 永谷広久准教授, 森田耕太郎助教

本研究室では、溶液化学を基礎として、溶液内および液液界面あるいは液固界面における化学反応の平衡と速度論、溶媒効果に関する基礎的研究から生物・環境試料の分析まで幅広く研究を展開しており、以下の三つのテーマを中心に研究している。

### 1. 分離分析化学に関する研究

金属イオンや金属化学種の選択的分離・濃縮・定量法の開発を目的として、新規な抽出試薬の開発、イオン液体や界面活性剤系を含む有機相-水相間の金属キレート分配と界面吸着に関し研究している。イミダゾリウム系イオン液体-水間で金属キレートの分配定数を求め、レーザー誘起蛍光分光法、エレクトロスプレーイオン化質量分析などのスペクトロスコーピーと溶液理論に基づきイオン液体の溶媒効果を明らかにした。また、希土類金属イオンの抽出に種々のβ-ジケトンと単座や多座中性配位子を用い、初めてイオン液体系で協同効果を発現させることに成功し、その特異な選択性を見出している。このほか、高速攪拌法や遠心液膜法を用いた金属化学種の速度論的分離/化学種分析法を研究している。

### 2. 計測分析化学に関する研究

液液界面を反応場として、レーザーあるいはX線の全反射蛍光分光法を用いる分光電気化学計測法を研究している。液液界面XAFS法を界面電位の電気化学

制御と組み合わせ、陽イオン性界面活性剤とイオン対形成した臭化物イオンの界面溶媒和状態を明らかにした。また、電位変調蛍光分光法を用いて、液液界面におけるデンドリマーとポルフィリンのイオン会合・分配挙動を解明したほか、偏光変調全内部反射蛍光分光法を開発し、ポルフィリン化合物の電位依存吸着配向挙動を高選択的に計測することに成功した。さらに、金属ナノ粒子の局在プラズモン効果を利用し、液液界面における不均一光誘起電子移動反応の高効率化を達成した。金属イオンや生体関連分子のセンシングを目的として、炭素電極表面に有機分子を共有結合により固定化した機能性分子修飾炭素電極を開発した。クロモトローブ酸修飾電極では、金属イオンの電荷数に応じた選択性を発現することができた。また、炭素ナノ粒子の合成法および銅イオンや亜硝酸イオンなどの高感度蛍光検出法を開発している。

### 3. 絶対定量法の開発と生物・環境試料への適用

絶対定量法は検量線も比較標準も必要としない精密な分析法であり、同位体希釈質量分析が基準分析法となっている。本研究室では、同位体希釈の原理と当量以下の試薬で目的成分の一定量を分離する不足当量分離を組み合わせた新しい同位体希釈質量分析法を開発し、環境試料中のホウ素の絶対定量に適用した。一方、有機化合物の光学異性体に着目したキラリティー利用絶対定量法を開発し、シクロデキストリン修飾キャピラリー電気泳動法を用いた環境ペプチドの分析法を研究している。

## 放 射 化 学 研 究 室

横山明彦教授, 佐藤 渉准教授

本研究室では、核反応などの原子核現象を化学の目で探る核化学の研究、および摂動角相関法やメスbauer分光法等、不安定核や放射線を利用した手法による物性研究を行う。主な研究テーマは以下の通りである。

### 1. 超重元素の化学的性質の研究

原子番号が104番以上の超重元素は、大きな核電荷のため軌道電子に相対論効果が働き、原子核近傍に存在確率を持つs, p軌道は収縮し、その収縮により核電荷の遮蔽が強まるためd, f軌道が広がる。そのため超重元素の化学的性質は、周期律からずれる可能性が予測されている。本研究室では特に104番元素ラザホージウムの液相中の化学状態の解明に向けて、抽出クロマトグラフィー樹脂を用いる実験を行っている。

### 2. 宇宙の元素合成反応の研究

現在宇宙に存在する元素は恒星の中の熱核反応や超新星爆発などからできたと考えられているが、p核と呼ばれる中性子不足核種についてはその合成過程がよくわかっていない。この合成における反応速度の見積もりには例えば(p,  $\gamma$ )反応について、測定が困難な低エネルギー領域の反応断面積データが必要である。

本研究室ではこのような断面積を低バックグラウンド $\gamma$ 線スペクトロメトリーによって定量し、モデル計算と併せて、合成経路を解明する試みを行っている。

### 3. 不安定核や放射線を用いた物質科学

不安定核の放射壊変現象によって放出される放射線は、マトリックス物質中における不安定核の存在状態によって、そのエネルギーが微妙に変化したり、量子化軸に対する放出角度分布が時間変動する場合がある。本研究では、放射線を精密測定することによりこの僅かな変化をとらえ、不安定核外場の情報を得ることによってマトリックスの物性を原子レベルで調べている。具体的な手法として $\gamma$ 線摂動角相関法やメスbauer分光法を採用し、不安定核位置での電子密度や電場勾配、内部磁場、核外場のダイナミクスに関する知見を基に、化合物半導体や磁性金属酸化物の物性を研究している。また、陽電子と陰電子の対消滅現象を利用した陽電子寿命測定法によって、固体物質中の格子欠陥の濃度や大きさを調べる研究も行っている。

### 4. 環境放射能汚染分析法の研究

福島原子力発電所事故に由来する放射性核種の、汚染モニタリング法改善について研究を行っている。

### 5. 放射性医薬品として有用なRI製造の研究

ラドン-211-アスタチン-211ジェネレータ等のRI製造法の開発を行っている。

## 有 機 化 学 研 究 室

宇梶 裕教授, 遠藤恆平准教授, 添田貴宏准教授

本研究室では、新概念に基づく効率的反応場の設計を基盤とする金属触媒、有機触媒を活用する反応の開発及び、機能性物質の創製を行っている。

### 1. 1,3-双極子を活用する複素環合成の革新

酒石酸エステルを活用する複核キラル反応場が、1,3-双極子の立体制御に適していることを明らかにし、ニトリルオキシド、アゾメチンイミンなどの不斉1,3-双極子付加環化反応の開発を行っている。一方、N'-アシルアゾメチンイミンへのイソシアニドの付加反応において、付加-環化によるイソシアニドの捕捉法を見出すなど、共役拡張型1,3-双極子に着目し、1,5-双極子の性質を引出す試みを通して、革新的複素環合成に取り組んでいる。

### 2. フィトクロム発色団合成を基盤とするフィトクロムの構造と機能解明

“植物の眼”ともいえる光受容色素タンパク質フィトクロムの機能解明を目的に、有機合成化学の立場から他の研究者が困難で試みていない「立体固定型発色団の化学合成」にチャレンジしている。特に、単純ピロールの酸化的官能基化というアプローチを基盤として、多様な立体固定型発色団の合成に取り組んでいる。また、合成した発色団のアポタンパク質との再構成実験により、機能解明を実現している。

### 3. 多点協同作用による反応制御

複雑な中間体の制御により、従来法では克服困難な

反応開発に取り組んでいる。単一の炭素原子上に複数のホウ素原子が置換したマルチボリルメタン誘導体は、複数のホウ素原子由来の軌道相互作用に基づき、安定でありながら高い反応性を示すことを見出し、ジボリルメタン誘導体の位置特異的・化学選択的な鈴木宮浦カップリング反応を実現するなど、同一炭素上での官能基の共同作用の開発を進めている。一方、独自に設計した複核金属錯体触媒が、高い潜在性を有することを見出した。例えば、銅錯体を用いる、有機アルミニウム試薬の非環状エノンに対する共役アルキル化により、4級不斉炭素中心の構築に初めて成功するなど、従来法を凌駕する反応性、選択性の発現を達成している。

### 4. 電子不足活性種を活用する新規合成反応

カルベンは結合を2つしか持たないために、さらに2つの結合生成が可能であることから多成分反応に有効であると同時に、金属への配位子として働くことができる有望な化学種である。アルデヒド、あるいはイミンへのイソシアニドの付加を鍵とする多成分反応において、同一分子内に求電子部位( $Z^+$ )と求核部位( $Nu^-$ )を有し、カルボン酸等価体として機能する化合物を用いれば、新規反応を開発できるという概念を打立て探索した。その結果、有機ケイ素、有機ホウ素、有機リン化合物などが極めて有効であることを見出し、さらに多様な複素環合成へと展開することができた。また、多点認識型キラルNHCが有機銅試薬への配位子として優れており、銅触媒によるイミンへの不斉求核付加反応において高い不斉誘起が観察されることを見出している。



## 生 物 化 学 研 究 室

櫻井 武教授, 片岡邦重教授, 瀬尾悌介助教

本研究室では、物質変換や解毒にかかわる様々なタンパク質の構造・機能相関と機能改変を、主として分子生物学的手段を用いて研究している。主な研究テーマは以下の通りである。

### 1. マルチ銅オキシダーゼの構造と機能に関する研究

#### (1) 酸素の4電子還元

マルチ銅オキシダーゼは活性酸素種を生じることなく酸素を水へと4電子還元する。反応に必要なプロトンを供給する水素結合ネットワークと鍵となるアミノ酸を特定した。変異導入により水素結合ネットワークにパーターベーションを与え、酵素活性が変化することを見いだすとともに、予想通りの様々の改変を行っていることを、X線結晶解析により確認した。また、変異導入により酸素の還元に必要な電子やプロトン供給に制限を加えることにより、酸素還元の中間体をトラップし、X線結晶構造解析により構造決定した。中性子回折も目指しており、巨大結晶を作成中である。

#### (2) 酵素機能の改変

マルチ銅オキシダーゼの酵素活性は、基質からの電子引き抜きを行うタイプI Cuの酸化還元電位に依存するところが大きい。タイプI Cuの酸化還元電位はその配位グループや立体構造ばかりでなく、外圏に配

置された水素結合などによってチューニングされている。そこで、複合的な変異導入による改変により、酵素活性のチューニングを行うことができることを示した。

#### (3) 酵素電極の開発

改変マルチ銅オキシダーゼを電極触媒として利用し、数百mA/cm<sup>2</sup>というPt電池に指摘する電流密度を達成するとともに、電位のシフトも行い、生物燃料電池のカソード触媒およびセンサー電極への利用の道を開いた。

### 2. NOX変換酵素に関する研究

脱窒過程におけるNO<sub>x</sub>の変換に関する研究の一環として、膜結合性ヘテロダーマーのNO還元酵素の同種及び異種発現系を構築するとともに、シトクロムcd<sub>1</sub>型の亜硝酸還元酵素ならびに、それらに共通した電子ドナーであるシトクロムを単離し、キャラクタライズした。また、酵素活性を測定する電気化学系を構築した。

### 3. フェレドキシン-NADP<sup>+</sup>オキシドリダクターゼの還元に関する研究

光合成や嫌気呼吸系において多様な代謝過程の十字路に位置するフェレドキシンに還元力を与えるフェレドキシン-NAD(P)<sup>+</sup>酸化還元酵素の作用過程を明らかにすべく、ストップフローを用いた動力学的かつX線結晶構造解析による構造学的研究を行っている。

## 錯 体 化 学 研 究 室

秋根茂久教授, 古館英樹准教授, 酒田陽子助教  
鈴木正樹教授 (平成25年3月31日退職),  
藤波修平准教授 (平成26年3月31日退職)

本研究室では、金属錯体をもつ主要な特徴である配位結合の可逆性や酸化還元特性を活かして、さまざまな動的機能性をもった新規な金属錯体の創成を進めている。特に、有機配位子の精密設計と錯体部の動的特性に基づいて新しい分子の動きを作り出すことを目指した研究を進めており、これまでに分子認識を活用したらせん型構造のヘリシティー反転や多孔性材料の細孔サイズの変換等、ユニークな構造変換を実現してきた。また、酸素分子を活性化して炭化水素類を酸化する金属酵素の機能モデル錯体の合成研究を通じて、金属酵素の機能発現機構の解明と新しい触媒系の構築なども行っている。

### 1. 超分子化学に基づく金属錯体の動的構造変換

らせんヘリシティーが外部刺激により逆転する分子は、キラル機能の自在な制御に有用であると考えられ、注目されてきた。しかし、ヘリシティー反転を分子設計に基づいて狙い通りに起こすのは容易ではなく、より戦略的な方法が求められていた。これを解決する一つの戦略として有機分子の認識により分子骨格のねじれ角を変化させてヘリシティー情報に変換する

機構「分子でこ」を開発し、完全に設計通りのらせんヘリシティー反転を初めて実現した。また、異なる刺激を使ってらせんヘリシティーの反転を複数回起こすことができる初めてのシステムとして、多核錯体のサイト選択的な金属交換を活用した連続的な三回のヘリシティー反転を実現するなど、新しいアイデアに基づく動的変換系を開発している。

### 2. 酸素分子活性化金属酵素の合成モデル研究

生体系にはヘム鉄を含まない単核および二核（あるいは多核）金属イオンを活性中心とする酸素運搬タンパク質や酸素活性化金属酵素が多数存在する。これら酸化酵素の構造・物性・酸化反応性の相関を分子レベルで明らかにすることを目指して、立体的にかさ高いメチル基やフェニル基を組み込んだ配位子を有する様々な不安定酸素活性種の合成モデル研究を展開している。

### 3. 新規な形状記憶型多孔性配位高分子の創成

金属イオンと有機配位子の自己集合により形成される多孔性配位高分子の中でも、細孔内へのゲスト導入に応答し、協同的に構造が変化する動的錯体フレームワークは、特異な吸着現象を示すため新たな分離材料として注目されている。本研究では、相互貫入型動的錯体フレームワーク結晶の微粒化を行うことで、この相転移を抑制し、バルク結晶には見られない形状記憶効果を発現することを見いだした。



## 理論化学研究室

水野元博教授, 井田朋智准教授, 大橋竜太郎助教

本研究室では、量子化学に基礎をおき、実験と理論の両側面から分子ならびに物質の電子状態、構造、ダイナミクスおよび物性の研究を行っている。また、実験と理論計算が結びついた物性研究における新規の解析法の開発を行なっている。主な研究テーマは以下の通りである。

### 1. 固体NMRによる物質の構造やダイナミクス

物性研究のための固体NMRの解析法の開発を行ない、特にこれまで解析が困難であった、常磁性化合物や複雑な構造を有する物質における分子ダイナミクスの高精度な解析法の開発を行っている。また、開発した固体NMRの解析法およびESR、X線・中性子線回折、熱測定、量子化学計算などの手法を用いて特異的物性の研究を行っている。

#### (1) 物理化学的手法を用いた特異的物性の研究

マクロな物性がどのようにして発現するのかを理解するためには、ダイナミクスを伴ったミクロの構造の情報が必要となる。このミクロの構造解析の立場から、特異的物性のメカニズムを解明することを目指し

ている。研究対象は、相転移を起こす有機・無機結晶、プロトン伝導体、ソフトマテリアル（タンパク質結晶、液晶、柔粘性結晶、ガラス、高分子ブロック重合体など）が挙げられる。

#### (2) 固体NMRの新規解析法の開発

固体NMRは分子やイオンの局所構造や運動の解析に有力な手法であるが、未だ発展途上な手法でもある。そこで、NMRの新規測定法、およびその測定結果を解析するためのシミュレーションプログラムの開発が重要となる。固体NMRの解析法の開発では特に、重水素NMR、炭素同士の同種核間の相関NMR、水素と重水素の異種核間の相関NMRを用いた測定法と、それらのシミュレーションプログラムによる解析法の開発を行っている。

### 2. 量子力学に基づいた分子の静的・動的構造解析

統計力学および量子力学に基づいた計算化学の手法により、分子やクラスターの静的・動的物性の解析を行っている。これまでの手法（例えば配置間相互作用法）では解析が困難であった系に対して、電子伝播関数法を用いた高精度でかつ簡便な解析方法の開発も行っている。また、流体力学を量子の世界に応用し、プロトンや電子の流れをシミュレートすることによって、分子内や分子間の動的物性を解析している。

## 無機化学研究室

林 宜仁教授, 菊川雄司助教,  
宮坂 等教授（平成25年 3月31日退職）,  
高坂 亘助教（平成25年 7月31日退職）

本研究室では、ポリオキソメタレート（polyoxometalate, POM）と呼ばれる、オキソ架橋で繋がれた高酸化数金属イオンからなるアニオン性のクラスター化合物の精密設計と、それらを用いた機能性材料の開発を行っている。バナジウムは、幅広い配位状態、酸化数をとることができ、それらに由来するさまざまな構造、特性を有するPOMを合成することができる。

### 1. 多核金属構造を有する環状POM

多核金属構造は、いくつかの酵素に見られ、高難度選択酸化反応などの活性中心となっていることが明らかにされつつある。無機化合物ゆえの耐熱性、耐酸化性を持つPOMを“無機配位子”とすることで、多核金属構造を安定化させることができると考えられる。種々の遷移金属多核構造や、異種金属からなる多核構造を構築し、その分子構造を解明している。水の酸化反応などの高難度選択酸化反応を目指した触媒の開発を行っている。

### 2. 最密充填型ヘテロ金属含有POM

固体表面に担持されたヘテロ金属は種々の官能基変換反応に高い触媒活性を示すということが広く知られ

ている。しかし、これらの担持状態を、原子、分子レベルで制御することは困難である。そこで、最密充填型POMの構成金属の一部をヘテロ金属で置換することにより、既定された構造を作り出すことができると着想し、ヘテロ金属の置換方法の検討を行っている。

### 3. かご型POMのホスト・ゲスト特性

かご型POMの中心に、形、大きさの異なる種々のアニオンを取り込ませることを検討している。また、取り込んだアニオンを放出させることも検討している。アニオンを捕捉したかご型POMの開口部を狭くする、POMの骨格変換により、外部から取り込んだアニオンとの相互作用を抑え、必要なときに再び開口させ、アニオンを放出するという輸送システムの開発を行っている。

### 4. キラルPOMの不斉分割

骨格自体に螺旋構造を有するPOMを合成し、ラセミ体からの光学分割を行っている。キラルPOMの種々の酸化反応に対する触媒反応によって、不斉有機配位子を用いない、金属酸化物による不斉有機合成反応系の開発を行っている。

### 5. POMのボトムアップ合成

これまで、POMの合成は、速度論的、熱力学的に安定な化学種の自己集合により行われており、詳細な合成メカニズムは、解明されていなかった。POMを構成するユニットを調製し、これらを組み合わせるというステップごとの合成により、POM合成のメカニズムの解明を目指している。

